

第4章 材料

4.1 鉄鋼材料の学術基礎研究の進歩と展望

4.1.1 組織形成・制御

(1) 研究動向

鉄鋼材料の性質は微細組織の状態により大きく変化するため、化学組成や製造プロセス条件を適切に選択することで、組織の最適化を図ることが重要である。実際の組織制御では相変態・析出・再結晶をうまく結合させて起こさせる加工熱処理が有効である。この10年は超鉄鋼・スーパーメタルといった国家プロジェクトで鉄鋼の組織と特性に関する研究が推進され、大歪み加工プロセスによる結晶粒微細化の追求などが盛んに行われた。またリサイクル性や環境負荷の低減の観点から、単純組成鋼の見直しやトランプエレメントの有効利用も試みられている。以下では、鉄鋼の組織形成と制御の研究における最近の進歩と今後の展望について述べる。

(2) 結晶粒微細化技術の進展と展望

結晶粒微細化は、強度や延靱性の向上に最も重要な手法である。超微細粒を得る手段としては、急冷凝固、メカニカルアロイング (MA)、アモルファスの結晶化などがあり、最近では超強加工プロセスを用いた研究が盛んであるが、その多くはバルク材への応用が容易ではないという問題点がある。最近の国家プロジェクトでは、従来の加工熱処理の手法による組織微細化の極限を追求する研究が展開され、微細組織と特性に関する多くの知見が得られている。

相変態・再結晶における結晶粒微細化では、生成する新粒の核生成をできるだけ多くすることが最も重要であり、核生成サイト密度および核生成の駆動力の増加が図られる。低炭素鋼のオーステナイト母相からの初析フェライト変態によるフェライト粒微細化には、(1) 母相粒の微細化、(2) 加工母相状態からの変態、(3) 粒内核生成サイトとなる介在物・析出物の分散、(4) 冷却速度の増大の4点を利用する。代表的な加工熱処理である制御圧延・加速冷却 (TMCP) では、上記のうち (1)、(2)、(4) の原理を用いている。(3) は溶接熱影響部や機械構造用非調質鋼の組織微細化と靱性改善に用いられる。

最近の国家プロジェクトでは、変態と再結晶の2つの手法によりフェライト粒径を1ミクロン以下まで微細化することを目的とした研究が行われた。フェライト変態を使う場合に

は、TMCPの原理の極限を追求するため、今までにないオーステナイト加工の低温・大歪み化が用いられた。その結果、ベイナイト変態温度域での拡散変態による等軸超微細フェライト粒の形成や、変形中の動的フェライト変態の発現といった新しい変態組織形成の原理が見出された。一方、フェライトの再結晶を使う場合には、フェライトの温間加工の大歪み化が追求された。その結果、高温—低歪み速度での変形 (低Z変形) でのみ報告されていたフェライトの動的再結晶が、加工歪みの増大に伴い低温—高歪み速度 (高Z) 変形でも発現し、超微細フェライト粒組織が得られることが明らかとなった。また、A1点直下での大歪み加工では加工発熱によりオーステナイトへの逆変態が誘起されて超微細オーステナイト粒が生成し、急速冷却時の変態で超微細粒組織が得られた。超微細粒オーステナイトの創製法には、繰返し変態や焼もどしマルテンサイトの強加工—逆変態が従来から知られているが、超微細オーステナイトからの相変態組織はまだ不明な点も多く残されており、さらに研究されるべき課題である。

材料全面の粒径1ミクロン以下までの微細化は、著しい強度上昇と延性—脆性遷移温度の低下をもたらすが、フェライト単相材では低い加工硬化による延性低下や吸収エネルギーの低下が起こる。よって、強度—延性バランスを考慮すると、フェライト単相材で最適粒径がある。実用的には、フェライト粒径3ミクロンまでの微細化により、吸収エネルギーの低下を招くことなく強度と低温靱性の向上が達成されている。また、板厚内部は従来のフェライト粒径のままで、表面のみを超微細粒にすることで特性の向上が図られている。超微細フェライト粒材の延性改善の一つの手法としては、加工硬化の向上のために炭化物などの硬質第二相の微細分散の利用が提唱されている。しかしながら、炭化物量の増加は炭素等量の上昇および溶接性の低下につながる。また、硬質第二相の増加に伴う靱性低下もあり、この手法にはある程度の限界が存在する。現在の国家プロジェクトで注目されている軟質相の析出の利用は、高延性化の別の手段として期待されるところである。

(3) リサイクルをにらんだ組織制御

鉄鋼材料では、目標特性を得るために種々の合金元素の添加を行うことが多い。その中には希少元素や環境にとって有害な元素が含まれる場合があるが、環境・リサイクルの問題を考えると、これらを使用しない単純組成鋼 (例えばFe-C-

Mn-Si)の利用が注目される。例えば、先述した結晶粒微細化の追求は、単純組成鋼の利用に適した材料設計である。また、マルテンサイト鋼の高強度化では、合金炭化物の微細析出による焼もどし二次硬化を用いずに、鉄炭化物を強化に利用することが必要である。焼もどしマルテンサイト中のセメンタイト微細化には、急速加熱焼もどしやオースフォームが有効であり、これらのさらなる活用が期待される。

スクラップなどのリサイクル鉄源を利用する場合、Cu, Sn, P, Sなどの不純物を多く含む鉄鋼材料を製造することになるため、これらの元素の無害化や積極的利用のための研究が続けられている。Cuはフェライトでの固溶量がほとんどなく、熱間変形時に粒界・表面での溶融脆化を引き起こす。しかし、一旦フェライト中に固溶させた後時効すると、最初体心立方晶(bcc)構造の整合クラスターとして析出した後9Rなどの中間構造を経て面心立方晶(fcc)構造のCuとなる。Cu粒子は均一微細に分散して析出強化能が大きい上、それ自身軟質であるので延性も低下しないことから、最近鉄鋼中のCu析出に伴う特性の変化が改めて研究されている。Pは粒界に偏析して延靱性を阻害するが、フェライトを超微細粒にするとその欠点が克服され、むしろ固溶強化の大きい元素として利用できることが指摘されている。

以上のようなプロセス改善により、単純組成鋼やリサイクル鉄の利用拡大を図る必要性は今後さらに強くなるであろう。

(4) 相変態組織形成の理解の進展

相変態組織の制御では、核生成・成長の制御が重要である。変態速度は、相の安定性や拡散の観点から、合金元素の添加や変態温度の変化によって制御される。

拡散変態・析出における核生成では、かねてより生成相の組成を均一と考える古典的核生成理論の妥当性が疑問視されてきた。構造変化を伴わない析出(例えば、フェライト中のbcc Cu析出)では、母相格子中で溶質元素のクラスターが形成される。その様式は、組成・温度域により核生成・成長型とスピノーダル型に大きく分類される。しかし、核生成・成長型で析出が起これるとされてきた固溶限近傍でも、明確な核生成を伴わずに析出物クラスターの組成やサイズが連続的に変化するスピノーダリック変化が起これることが指摘されている。最近では、結晶構造の変化を伴う相変態でも、Phase fieldなどの非古典的手法による組織形成の検討が行われている。核生成サイトの制御では、粒内に分散する介在物/析出物の利用が省プロセス化の点でも魅力ある課題であるが、一般構造用鋼のさらなる高強度化の要求により、ベイナイト変態域での介在物/析出物の核生成サイトとしての利用も行われている。

拡散変態における成長速度は、合金元素の添加により大きく影響される。例えば、合金鋼の相変態において置換型合金元素が変態時に分配するならば、その拡散が変態を律速する。しかし、初析フェライト/パーライト変態やセメンタイト析出では、置換型合金元素はマクロに分配せず、拡散速度の速い炭素の分配のみで成長が起これるパラ平衡や不分配局所平衡(NPLE)といった成長モードが知られている。最終的にはすべての元素が平衡分配する成長(分配局所平衡: PLE)モードに移行するが、この準安定平衡から安定平衡への遷移挙動は今まであまり議論されていなかった。ところが、最近の多元系の成長理論の発展に伴い、この挙動が改めて注目され、遷移過程の理論的・実験的研究が行われつつある。

マルテンサイト組織は高強度鋼の最も基本的組織であるが、その変態が無拡散で急速に起これるため組織制御は容易ではない。ラスマルテンサイト組織では、変態点以下への冷却により特定方位のラスの集団が生成することで、ブロック・パケットといった特徴的な下部組織が瞬時に形成される。上部ベイナイトでも同様の下部組織の形成が見られるが、ブロック・パケット径は強度や破壊を考えた場合の有効結晶粒径である。この微細化は靱性改善に最も重要な組織制御であり、オーステナイト粒の微細化、オースフォーム、ベイナイトの一部生成によるオーステナイト粒の分割などの手段が用いられる。最近の電子線後方散乱回折(EBSD)や菊池線を用いた方位解析技術の発達により、変態や加工・再結晶組織の局所的な結晶方位が解析され、マルテンサイト・ベイナイトのブロック・パケット組織の結晶学的特徴についても新しい知見が得られている。これらの研究を通じて、マルテンサイト組織制御の新しい原理が発見されることを今後期待したい。

(5) 今後の鉄鋼材料の組織研究の展開

今まで述べたように、近年の鉄鋼材料の組織形成に関する研究で数多くの重要かつ新しい知見が得られているが、今後の研究展開に期待したい点を以下に述べる。

Equal channel angular pressing (ECAP), High pressure torsion (HPT), メカニカルミリング(MM), 繰返し重ね接合圧延(ARB)といった種々の温間・冷間の超強加工プロセスが、超微細粒・ナノ結晶創製の手段として現在注目されている。実用材での超強加工の例には、橋梁用高強度ワイヤーやタイヤ用のスチールコード製造で行われるパーライトの冷間純線加工がある。この加工中にはフェライトやセメンタイトのナノ結晶化やフェライトへの炭素の強制固溶などが起これることが最近明らかになっている。同様の組織変化はショットピーニングや機械研削加工を受けた材料表層部でも見出され、実用プロセスでの超強加工組織の重要性が増している。今後の研究の進展により、より簡便に(例えばより

小さな加工歪みで) 超強加工組織を得る原理が明らかになれば、応用面での可能性の拡大がさらに期待できる。

組織・材質予測技術のさらなる発展は、新しい合金開発において必要不可欠である。計算材料科学の最近の進歩は、計算速度の飛躍的な高速化で可能となった大規模計算に裏打ちされており、組織・材質予測の精密化に大きく寄与している。状態図計算を例にとると、B、Sなどの微量元素の影響やステンレス鋼、工具鋼などの高合金の計算に対応できる熱力学的データベースの整備が進んでいる。しかし、その一方で実験データが不足している一部の相については、2元系や3元系でも相安定性の評価が不十分なままにアセスメントが進んでいる場合もあり、個々の系での相平衡の評価や組織予測のために既存のデータベースの利用には注意を要する。実験値のない化合物相の安定性の評価に第一原理計算の応用が最近行われているが、上記の問題解決への寄与が期待される。また、第一原理や経験的多体ポテンシャルは、粒界および界面エネルギーの理論的評価でも用いられており、相変態や再結晶組織の研究に生かされている。耐熱鋼などでは、超々臨界発電等の目的でさらなる高合金化が進められている。原子力分野等でも压力容器や配管などにステンレス等の高合金が用いられる。これらの材料では、高温での長期間にわたる組織変化を評価する必要があるが、その組織の理解には多元系の拡散や複数相の競合析出などの理論的研究が不可欠である。また、一方で、計算の妥当性の評価に実験的検証が必要なことは言うまでもない。

先述した局所領域の組織解析技術の画期的な進歩は、広い視野での結晶方位・組成・構造の2次元分布の情報を短時間で得ることを可能にした。最近では同一視野の繰り返し研磨・観察と3次元レンダリング技術を組み合わせて、3次元組織形態も容易に再現されている。集束イオンビーム(FIB)加工とエネルギー分散型X線分光(EDX)、EBSPなどを組み合わせると結晶方位・組成・構造の3次元分布を再構築できるようになるが、この手法を用いて微細組織の理解が深まることで制御技術の大きな進展が期待できるのではないかと感じる。2次元での断面観察で得られた情報で今まで常識のように思われてきた知見が覆る状況も出てくるであろう。

今後の鉄鋼材料の開発では、今までにも増して埋もれた技術の発掘と理解が不可欠である。最近の高強度化に対する要求は益々高まっており、ペイナイト・マルテンサイトといった低温変態生成物を主な組織とする材料への傾斜を加速している。しかしながら、鉄鋼のマルテンサイトの特性の研究の多くは40年ほど前に一段落を見せた後、それほど顧みられていない。先人を超える研究開発を効率良く行うためには、膨大な過去の研究成果を紐解いていく必要がある。そうする

ことで、初めて今まで見逃されていた領域での新しい組織制御の可能性が広がるであろう。このためには、大学・研究所・企業のそれぞれが今まで蓄積してきた知識・技術などのノウハウを維持し伝承していくことは最重要課題である。

4.1.2 組織と機械的特性

(1) 最近10年間の研究動向

鉄鋼材料は、Fe-C合金を基本組成として相変態を利用して様々な組織が得られるところに最大の特徴があり、20世紀の鉄鋼材料の分野では、微量の合金元素を添加して相変態を制御するマイクロアロイング技術が研究開発の主流であった。しかし1990年以降、深刻になりつつある地球環境問題への対策として、省資源ならびにリサイクル性の観点から特殊な合金元素を使用しない新たな鉄鋼製造プロセスの開発が望まれるようになった。こうした背景をもとに、金属材料の特性の飛躍的な改善を目指して「スーパーメタル研究会」が1993年11月に通商産業省工業技術院に設置された。その趣旨は、1995～1996年度の産業科学技術研究開発制度による「スーパーメタル先導研究」に継承され、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)および(財)金属系材料研究開発センター(JRCM)が企業や大学関係者の協力を得て「大型素材(鉄系、アルミ系)」の調査研究を行った。その結果、それまでの限界を打ち破って1 μm までの細粒化に挑戦する結晶粒超微細化技術に関する研究テーマが提案され、1997年度から5ヵ年計画で、同省の支援を受けた「スーパーメタルの技術開発」プロジェクトが動き出した。このプロジェクトは、1 μm 以下の細粒化を達成するためのプロセス技術の指針を得るとともに超微細粒鋼の機械的特性を評価するといった基礎研究に重点を置いたものであった。得られた知見は、2002年から5ヵ年計画で活動を開始した「環境調和型超微細粒鋼創製基盤技術の開発」プロジェクトに活用され、実機での生産を目指した圧延技術や圧延ロールの開発に関する研究が現在も行われている。一方、科学技術庁・金属材料技術研究所(現:物質・材料研究機構)でも、“強度2倍、寿命2倍”をスローガンとして、鉄鋼材料に特化した研究「STX-21(超鉄鋼)」プロジェクトが「スーパーメタルの技術開発」と並行する形で1997年に5ヵ年計画で立ち上げられた。その中で新たな溶接構造用800 MPa鋼の開発という位置づけで、1 μm 以下の超微細粒鋼の創製技術や接合技術に関する研究が行われた。海外でも、「スーパーメタルの技術開発」や「STX-21(超鉄鋼)」のプロジェクトに追従する形で、「Hyper Steel-21」(韓国)や「New Generation Steel」(中国)などの超微細粒鋼の創製技術に関するプロジェクトが立ち上げられた。いうなれば、鉄鋼材料分野でのこの10年間はまさに“結晶粒超微細化の時代”といっても過言ではなく、フ